

(11)Publication number : 11-049811
 (43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl. C08F 2/48
 C08F 20/10

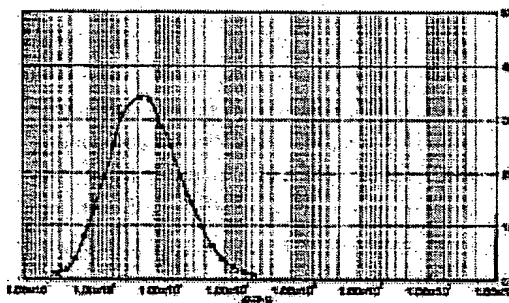
(21)Application number : 09-207794 (71)Applicant : SOKEN CHEM & ENG CO LTD
 (22)Date of filing : 01.08.1997 (72)Inventor : UENO HIROSHI
 KAWASE SUSUMU

(54) PRODUCTION OF PARTIAL POLYMER OF PHOTOPOLYMERIZABLE MONOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate the reactional control in photopolymerization and enable the obtaining of an optional partial polymer.

SOLUTION: A photopolymerizable monomer containing an acrylic monomer and other phosphopolymerizable vinylic monomers and a photopolymerization initiator in an amount of 0.0001-0.010 pt.wt. based on 100 pts.wt. of the photopolymerizable monomer are charged into a photopolymerizing apparatus, which is then irradiated with ultraviolet radiation, etc. The photopolymerization of 5-95 wt.% of the charged photopolymerizable monomer is simultaneously carried out while controlling the temperature in the photopolymerizing apparatus within the range of 60-165° C. An optional reactional temperature is set within the temperature range to conduct the reaction. Thereby, physical properties of the resultant partial polymer such as average molecular weight and molecular weight distribution can be controlled.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A photopolymerization nature monomer containing a vinyl system monomer in which an acrylic system monomer and this acrylic system monomer, and photopolymerization are possible to a photopolymerization apparatus which has a temperature control means and the Mitsuteru

gunner stage, irradiate with a beam of light which teaches a photopolymerization initiator of 0.0001 to 0.010 weight section to this photopolymerization nature monomer 100 weight section, and this photopolymerization initiator may detect from the Mitsuteru gunner stage to this photopolymerization apparatus, and. A manufacturing method of partial polymer of a photopolymerization nature monomer carrying out photopolymerization of the 5 to 95% of the weight of a taught photopolymerization nature monomer controlling temperature in this photopolymerization apparatus within the limits of 60-165 **.

[Claim 2]A manufacturing method of partial polymer of a photopolymerization nature monomer given in the 1st paragraph of a claim characterized by carrying out photopolymerization of the 5 to 95% of the weight of a photopolymerization nature monomer while controlling temperature in said photopolymerization apparatus in the range of **0-2 ** arbitrary temperature within the limits of 60-165 **.

[Claim 3]Controlling gradually to temperature within the limits of at least two **0-2 ** temperature which set up at least two arbitrary points which are different not less than 5 ** within the limits of 60-165 ** in temperature in said photopolymerization apparatus, and this set up temperature in a photopolymerization apparatus. A manufacturing method of partial polymer of a photopolymerization nature monomer given in the 1st paragraph of a claim carrying out photopolymerization of the 5 to 95% of the weight of a photopolymerization nature monomer.

[Claim 4]Carrying out temperature-up control continuously from lower limit temperature of temperature of two points which set up two arbitrary points which are different not less than 5 ** within the limits of 60-165 ** in temperature in said photopolymerization apparatus, and this set up temperature in a photopolymerization apparatus to upper limit temperature. A manufacturing method of partial polymer of a photopolymerization nature monomer given in the 1st paragraph of a claim carrying out photopolymerization of the 5 to 95% of the weight of a photopolymerization nature monomer.

[Claim 5]Carrying out temperature fall control continuously from upper limit temperature of temperature of two points which set up two arbitrary points which are different not less than 5 ** within the limits of 60-165 ** in temperature in said photopolymerization apparatus, and this set up temperature in a photopolymerization apparatus to lower limit temperature. A manufacturing method of partial polymer of a photopolymerization nature monomer given in the 1st paragraph of a claim carrying out photopolymerization of the 5 to 95% of the weight of a photopolymerization nature monomer.

[Claim 6]Two arbitrary points which are different not less than 5 ** within the limits of 60-165 ** in temperature in said photopolymerization apparatus are set up, Carrying out temperature fall control continuously from upper limit temperature to lower limit temperature, after carrying out temperature-up control of the temperature in a photopolymerization apparatus continuously from lower limit temperature of this set-up temperature of two points to upper limit temperature. Or, carrying out temperature-up control continuously from lower limit temperature to upper limit temperature, after carrying out temperature fall control of the temperature in a photopolymerization apparatus continuously from upper limit temperature of this set-up temperature of two points to lower limit temperature. A manufacturing method of partial polymer of a photopolymerization nature monomer given in the 1st paragraph of a claim carrying out photopolymerization of the 5 to 95% of the weight of a photopolymerization nature monomer.

[Claim 7]A manufacturing method of partial polymer of a photopolymerization nature monomer given [of the 1st paragraph of a claim thru/or the 6th paragraph performing partial polymer of said photopolymerization nature monomer without using a reactional solvent / one] in a paragraph.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the partial polymer of acrylic polymer by photopolymerization.

[0002]

[Description of the Prior Art]Acrylic polymer is used from the former in fields, such as an optical material, dental materials, adhesives, a paint, and a textile processing agent. Such acrylic polymer is manufactured mass polymerization, solution polymerization, or by carrying out an emulsion polymerization in an acrylic system monomer in many cases.

[0003]The solventless type acrylic polymer (resin, a constituent, and adhesives are included) stiffened using an electron beam or ultraviolet rays using acrylic partial polymer apart from these polymerizing methods attracts attention. Such solventless type acrylic resin polymer is manufactured by polymerizing selectively the acrylic system monomer which taught the acrylic system monomer and the photopolymerization initiator to the reaction apparatus, and was taught by irradiating this with an electron beam and an energy line like ultraviolet rays. In the photopolymerization reaction performed with a reaction vessel, the polymerization reaction ran recklessly easily by the exposure of the energy line, therefore the reaction temperature in the case of a photopolymerization reaction needed to carry out at low temperature about 40 ** or less, for example, 30 **, conventionally.

[0004]However, even if it made it polymerize in a low temperature service in this way, it was difficult to control a photopolymerization reaction by the portion nearest to the light source of an energy line, and it difficult to be easy to generate gelatinous material in the nearest portion from a light source, and to perform photopolymerization uniformly. Since a photopolymerization initiator is contained, the temporal stability of the partial polymer manufactured by photopolymerization in this way is not good. For example, when exposed to sunrays, a photopolymerization reaction advances within a container and a tendency that the viscosity of partial polymer rises and discolors is seen.

[0005]In a photopolymerization reaction, since a polymerization reaction runs recklessly easily, polymerizing below 40 ** is common, but. Under such a low temperature service, even if it makes photoinitiator concentration high, the polymer generally generated by a polymerization reaction, If it becomes the 1,500,000 or more amount objects of Polymer Division and a chain transfer agent is not added, it is difficult to generate polymer of about tens of thousands to 1,500,000 molecular weight range, and it is very difficult for there to be restrictions of being unable to make it high, since a nonvolatile matter also serves as hyperviscosity, and to control a photopolymerization reaction.

[0006]By the way, the invention of the photopolymerization method irradiating with the ultraviolet rays to a photopolymerization nature constituent intermittently is indicated by JP,H7-330815,A. And it irradiates with ultraviolet rays intermittently as mentioned above, and the reaction is controlled by this invention by suppressing reaction temperature to about 30 **, and performing a photopolymerization reaction. And by the invention indicated in this gazette, since it is necessary to react at such a low temperature in order to control a reaction, comparatively a lot of photopolymerization initiators are used so that a photopolymerization reaction may fully advance also in such low temperature. Therefore, control of the above molecular weight distribution and adjustment of conversion have restrictions, and the partial polymer produced by

doing in this way does not have sufficient temporal stability.

[0007]

[Objects of the Invention] This invention is faced manufacturing acrylic partial polymer by a photopolymerization reaction, and an object of this invention is to provide the method of controlling a reckless run of a polymerization reaction and manufacturing acrylic partial polymer efficiently.

[0008] Furthermore, an object of this invention is to provide stable acrylic partial polymer temporally. When manufacturing the acrylic partial polymer which used the photopolymerization nature monomer, this invention controls a photopolymerization reaction and an object of this invention is to provide the method of manufacturing the partial polymer which has a desired molecular weight and molecular weight distribution.

[0009]

[Summary of Invention] The manufacturing method of the partial polymer of the photopolymerization nature monomer of this invention, The photopolymerization nature monomer containing the vinyl system monomer in which an acrylic system monomer and this acrylic system monomer, and photopolymerization are possible to the photopolymerization apparatus which has a temperature control means and the Mitsuteru gunner stage, Irradiate with the beam of light which teaches the photopolymerization initiator of 0.0001 to 0.010 weight section to this photopolymerization nature monomer 100 weight section, and this photopolymerization initiator may detect from the Mitsuteru gunner stage to this photopolymerization apparatus, and. It is characterized by carrying out photopolymerization of the 5 to 95% of the weight of the taught photopolymerization nature monomer, controlling the temperature in this photopolymerization apparatus within the limits of 60-165 **.

[0010] It is preferred to set reaction temperature as the arbitrary temperature of above-mentioned reaction temperature within the limits, and to control this reaction temperature by the manufacturing method of the partial polymer of the photopolymerization nature monomer of this invention in preset temperature of **2 **. It is preferred to be in a mentioned range, to set up at least two points of this reaction temperature, and to control reaction temperature by this invention in preset temperature of **2 ** at each preset temperature furthermore. It is in a mentioned range and two reaction temperature is set up, and it can be made to react in other modes of this invention furthermore, changing reaction temperature continuously by this two-point Hazama.

[0011] By controlling the reaction temperature in the case of a photopolymerization reaction as mentioned above, the molecular weight distribution etc. of the partial polymer obtained are controllable.

[0012]

[Detailed Description of the Invention] The manufacturing method of the partial polymer of the photopolymerization nature monomer of following this invention is explained concretely.

[0013] In the manufacturing method of the partial polymer of the photopolymerization nature monomer of this invention, an acrylic system monomer, and this acrylic system monomer and the vinyl system monomer in which photopolymerization is possible are used as a photopolymerization nature monomer.

[0014] As an acrylic system monomer used by this invention, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, Isobutyl (meta) acrylate, pentyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, heptyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, Isooctyl (meta) acrylate, nonyl (meta) acrylate, Isononyl (meta) acrylate, deca nil (meta) acrylate, Undecanyl (meta) acrylate, dodecanyl (meta) acrylate, Acrylic acid alkyl ester (meta) and (meta) acrylic acid, such as stearyl (meta) acrylate and 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, phenyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, acrylamide (meta), dimethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl (meta) acrylate, 2-cyanoethyl (meta) acrylate, N-methylolacrylamide, acrylonitrile (meta), Ethylene glycol di(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, etc. are used. In consideration of the temperature range (65 ** - 165 **) which performs a photopolymerization reaction especially, the high monomer of the boiling point is used preferably.

[0015] Other vinyl system monomers like itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, crotonic acid, vinyl acetate, VCM/PVC, vinyl pyrrolidone, styrene, methylstyrene, and alpha-methylstyrene can be used together with the above acrylic system monomers.

[0016] Although the above photopolymerization nature monomers can be used in arbitrary combination, it is among a photopolymerization nature monomer and, as for an acrylic system monomer, other monomers are usually 0 to 40% of the weight of within the limits 60 to 100% of the weight.

[0017] The stable compound of the photopolymerization initiator used in this invention is thermally preferred. In this invention, the beam of light irradiated may be not only ultraviolet rays but visible light. That is, the photopolymerization initiator used by this invention should just be a compound which has sensitivity, and acetophenones, BENSO yne ether, ketone, thioxanthone, a phosphine oxidation thing, ketals, and quinone are in the beam of light irradiated as such a photopolymerization initiator.

[0018] As an example of acetophenones here An acetophenone, a 2,2-diethoxyacetophenone, p-dimethylamino acetophenone, p-dimethylamino propiophenone, a methoxy acetophenone and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (the Ciba-Geigy make.) trade name IRGACURE 651, the alpha-hydroxy- alpha, and an alpha'-dimethylacetophenone (the Ciba-Geigy make.) trade name DAROCUR 1173 and a 2-hydroxy-2-cyclohexylacetophenone (the Ciba-Geigy make.) Trade name IRGACURE 184, 2-methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-Mon Foley *****- 1 (the Ciba-Geigy make, trade name IRGACURE 907), etc. can be mentioned.

[0019] As an example of benzoin ether, benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, benzoin isobutyl ether, etc. can be mentioned.

[0020] As an example of ketone, benzophenone, 2-chlorobenzo phenon, P,p'-dichlorobenzophenone, p,p'-screw diethylamino benzophenone, N,N'-tetramethyl 4,4'-diaminobenzophenone (Michler's ketone), 4-(2-hydroxyethoxy) phenyl (2-hydroxy-2-propyl) ketone (the Ciba-Geigy make, trade name DAROCUR 2659), etc. can be mentioned.

[0021] As an example of thioxanthone, thioxanthone, 2-chloro thioxanthone, 2-methylthioxanthone, etc. can be mentioned. As an example of a phosphine oxidation thing, a screw acyl phosphine oxidation thing (BAPO), a benzoyl phosphine oxidation thing (TPO), etc. can be mentioned.

[0022] As an example of ketals, benzyl dimethyl ketal (the Ciba-Geigy make, trade name IRGACURE 651) etc. can be mentioned. As an example of quinone, camphane 2,3-dione (camphor quinone), phenanthrene quinone, etc. can be mentioned.

[0023] the above-mentioned photopolymerization initiator is independent -- it is -- it can be combined and used. In the photopolymerization reaction of this invention, the amount of the above photopolymerization initiators used is very little. That is, the above-mentioned photopolymerization initiator is preferably used in the quantity of 0.0003 to 0.008 weight section 0.0001 to 0.01 weight section to photopolymerization nature monomer 100 weight section. When the quantity of this photopolymerization initiator exceeds 0.01, a photopolymerization reaction runs recklessly and it becomes impossible to control a reaction at the reaction temperature of 60-165 ** adopted by this invention. Unless it is less than 0.0001 weight section, a photopolymerization reaction does not advance effectively. Although comparatively a lot of polymerization initiators were used and reaction control was performed by stopping reaction temperature low in the conventional photopolymerization reaction, Even if reaction temperature is low, since the content of a photopolymerization initiator is high, in the portion near the irradiation portions of energy lines, such as ultraviolet rays. Since the amount of energy irradiated rather than other portions increases, rather than other portions, in advance of a reaction, a polymerization nature monomer polymerizes too much in this portion early, and gelatinous material is formed in many cases. That is, it was dramatically difficult to advance a photopolymerization reaction uniformly within a reaction apparatus. In this invention, a photopolymerization reaction can be uniformly advanced as a whole by performing a photopolymerization reaction at a temperature higher than before instead of using very little photopolymerization initiators.

[0024] Above photopolymerization nature monomers and photopolymerization initiators are

accommodated in a reaction apparatus, and a photopolymerization reaction is performed. If the reaction apparatus used here is a device with which temperature control and an optical exposure are enabled, there will be no limitation in particular, but as shown in drawing 1, have the seat part 10 of a raw material, for example, and. The photopolymerization apparatus 1 provided with the heating cooling system 2 in which heating and heat-of-polymerization removal are possible, the energy-line irradiation equipment 3, the capacitor 4, the nitrogen gas feed port 5, the resistance temperature sensor 6, and the agitating device 7 can be used.

[0025] In drawing 1, heating and cooling are enabled so that the heating cooling system 2 can adjust reaction temperature to the arbitrary temperature within the limits of 60–165 **. The energy-line irradiation equipment 3 is usually a black light.

The photopolymerization nature monomer taught to the raw material seat part 10 enables it to be irradiated with the energy line of the specified quantity.

Usually, this energy-line irradiation equipment 3 is equipped with the shutter (with no graphic display) at the raw material seat part 10 side. By opening and closing of this shutter, a polymerization nature monomer can be irradiated with an energy line continuously or intermittently.

[0026] The dose of an energy line is decided by the area of the device wetted part with which energy is irradiated, the irradiation intensity per unit area (mW/cm^2) which can be put on a device wetted part, and irradiation time. In the case of ultraviolet rays, below $30 \text{ mW} / \text{cm}^2$ are [UV intensity / below $40 \text{ mW} / \text{cm}^2$] preferably desirable [the irradiation intensity of an energy line] at a device wetted part, for example. If $40 \text{ mW} / \text{cm}^2$ is exceeded, the polymerization of the monomer of a device wetted part will progress quickly, and film-ization will take place easily by a device wetted part. The dose of an energy line is controllable suitably by adjusting an irradiation surface product and irradiation time, although it changes with the kinds and quantity of a raw material monomer.

[0027] Teaching a photopolymerization nature monomer and a photopolymerization initiator to the above photopolymerization apparatus, sealing the raw material seat part 10 in the partial polymerization method of the photopolymerization nature monomer of this invention, and agitating with the agitating device 7. Nitrogen gas or inactive gas is introduced from the inactive gas feed port 5, and inactive gas replaces the air in a reaction vessel. After the air in a reaction vessel is enough replaced by inactive gas, the temperature of reaction raw materials is adjusted to the arbitrary temperature between 60–165 ** using the heating cooling system 2. In the method of this invention which uses very little photopolymerization initiators as mentioned above, the temperature of these 60–165 ** is a temperature required to advance photopolymerization effectively.

Below at this temperature, in not adding a chain transfer agent, only the amount polymer of Polymer Division whose weight average molecular weight is about 1,500,000 is obtained, but since the viscosity of partial polymer becomes high, it is difficult to adjust conversion to not less than 10%, and generation of gelatinous material also takes place easily.

If it exceeds 165 **, it will become impossible to control advance of a photopolymerization reaction, and a reaction will run recklessly. The high partial polymer of usefulness can be manufactured controlling a photopolymerization reaction by setting up reaction temperature [in / especially / at this invention / this photopolymerization reaction] within the limits of 60–165 **.

[0028] The physical properties of the partial polymer from which an average molecular weight, molecular weight distribution, etc. are acquired by control of reaction temperature are controllable by the method of this invention. Before setting reaction temperature as the arbitrary temperature within the limits of 60–165 ** and irradiating with an energy line especially in the method of this invention, it heats and ranks second using the heating cooling system 2 so that the temperature of a photopolymerization nature monomer may turn into this temperature first. Under churning, a shutter is opened and it irradiates with the energy line of the specified quantity. Thus, a photopolymerization reaction advances by irradiating with an energy line, and since this reaction is usually an exoergic reaction, it controls the temperature of the system of

reaction to within the limits with a preset temperature of **2 ** using the heating cooling system 2. Thus, by controlling to within the limits with a preset temperature of **2 **, the partial polymer obtained comes to have a molecular weight which shows the normal distribution curve of one peak as shown in drawing 2 and drawing 3. And as for the index of dispersion (M_w/M_n) of the partial polymer obtained in this way, 1.05-8.0, and the partial polymer with high homogeneity that becomes within the limits of 1.2-6.0 preferably are usually obtained.

[0029]By setting up two reaction temperature within the limits of 60-165 ** arbitrarily, and carrying out the photopolymerization reaction of the reaction temperature by within the limits with a preset temperature of **2 ** at each preset temperature, The partial polymer which has having piled up the molecular weight distribution curve of the partial polymer separately manufactured with each preset temperature as shown in drawing 4 (a), and the approximated molecular weight distribution curve can be obtained. and the index of dispersion (M_w/M_n) of the partial polymer obtained in this way -- usually -- 1.3-80 -- it becomes within the limits of 1.5-65 preferably.

[0030]By setting up three or more reaction temperature within the limits of 60-165 ** arbitrarily, and performing a photopolymerization reaction by within the limits with a preset temperature of **2 ** at each preset temperature, As shown in drawing 5 (a), the partial polymer which has the molecular weight distribution curve of trapezoidal shape which connected the peak of the molecular weight distribution curve of the low molecular weight of the partial polymer individually polymerized at each temperature and the peak of the molecular weight distribution curve of the amount of Polymer Division can be obtained.

[0031]In the method of this invention, two 60-165 ** arbitrary points can be set up for reaction temperature, and the partial polymer which has a normal distribution curve as shows for these two set-up points to drawing 6 and drawing 7 temperature up or by performing photopolymerization, lowering the temperature at a fixed speed can be obtained. and the index of dispersion (M_w/M_n) of the partial polymer obtained in this way -- usually -- 1.3-80 -- it becomes within the limits of 1.5-65 preferably.

[0032]the photopolymerization nature monomer taught in the manufacturing method of the partial polymer by photopolymerization of this invention -- photopolymerization of the 15 to 90 % of the weight is carried out preferably five to 95% of the weight. The lap of this photopolymerization nature monomer is controllable by adjusting the quantity of the energy line with which it irradiates, for example. This conversion is controllable by unit about 1% of the weight by adjustment of the dose of an energy line. There are few amounts of energy consumed by polymerization, and they end, and since molecular weight distribution is controllable while excelling in economical efficiency, there is an advantage which the molecular weight design of polymer tends to carry out, so that the conversion of partial polymer is high, when making into a sheet shaped or film state the partial polymer adjusted in this way and completing a polymerization.

[0033]in this way, the weight average molecular weight of the partial polymer obtained -- usually -- 10,000-2 million -- desirable -- within the limits of 20,000-1,500,000 -- about -- it can cut fine 10,000, can come out and can control. And in the method of this invention, since there is little quantity of the photopolymerization initiator used, In spite of making it react at an elevated temperature for a photopolymerization reaction of 60-165 **, a reaction does not run recklessly, and the partial polymer of the rate of high polymerization is obtained, and the fault in the conventional photopolymerization method that a photopolymerization reaction advances selectively near the light irradiation device is also corrected.

[0034]And since the content of the photopolymerization initiator in this partial polymer is low, even if preservation stability is high and carries out long term storage, it is hard to produce the increase in viscosity, discoloration, etc. It can be used for an optical material, dental materials, a paint, adhesives, a textile processing agent, etc. by newly adding a photopolymerization initiator and other polymerization initiators to the partial polymer obtained by the method of this invention, adding new energy, and completing a polymerization. For example, a photoinitiator is newly added to this partial polymer, and it applies to a plastic film, paper, a nonwoven fabric, a metallic foil, and the substrate and releasing paper of forms, and by irradiating with light energy, a

polymerization can be completed and an adhesion sheet can be obtained.

[0035] Since the partial polymer obtained by the method of this invention does not contain the solvent, there is also no problem that the polymer which there are no problems, such as environmental pollution by vaporization of a solvent, and is generated is inferior to a water resisting property at the process of postpolymerisation like the coat formed from the polymer obtained by an emulsion polymerization.

[0036]

[Effect of the Invention] An acrylic system monomer with large calorific value can be made to react under a non-solvent according to this invention, without triggering a run away reaction.

[0037] In the method of this invention, by that with little (the concentration of a photopolymerization initiator is low) quantity of the photopolymerization initiator to be used, the storage stability of the partial polymer obtained by the method of this invention is good, and does not color.

[0038] By the method of this invention setting reaction temperature as the arbitrary temperature within the limits of 60-165 **, and controlling the system of reaction to this set-up temperature, Even if it does not add a chain transfer agent, the average molecular weight of partial polymer can be controlled to the any value to tens of thousands - several 1 million, and the partial polymer of the molecular weight distribution whose value of index-of-dispersion Mw/Mn is still smaller can be obtained.

[0039] Without adding a chain transfer agent by changing reaction temperature continuously within the limits of predetermined, The average molecular weight of partial polymer can be controlled to the any value to tens of thousands - several 1 million, and the partial polymer of molecular weight distribution with a large value of index-of-dispersion Mw/Mn can be obtained by changing reaction temperature continuously in this way.

[0040]

[Example] This invention is not limited by these, although working example of following this invention is shown and this invention is explained still more concretely.

[0041] A "weight section" is expressed unless a "part" has a notice especially in working example etc. which are indicated below. The photopolymerization apparatus provided with the heating cooling system 2 in which heating and heat-of-polymerization removal are possible, the UV irradiation device 3, the capacitor 4, the nitrogen gas feed port 5, the resistance temperature sensor 6, and the agitating device 7 was used for the photopolymerization apparatus 1 used in working example etc. which are indicated below.

[0042]

[Work example 1] 1900 copies of 2-ethylhexyl acrylate ("2-EHA"), 100 copies of acrylic acid ("AA"), and the 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)- the butanone- 1 (the Ciba-Geigy make.) Nitrogen gas replaced having applied the air in a reaction apparatus for 30 minutes having taught the trade name IRGACURE 369 0.06 copy to the photopolymerization apparatus, having agitated at speed of 200 rpm, and keeping at 130 **.

[0043] After nitrogen gas replaces, the UV intensity within the nearest polymerization system is set as 5.6 mW / cm² from a light source, While it is made for an effective irradiation surface product to serve as 84 cm², it repeated UV irradiation and cooling operation by turns for 10 seconds and kept the temperature in a deed photopolymerization apparatus at 130 ** **2 **, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 1000 seconds.

[0044] The viscosity at 25 ** of the obtained partial polymer is abbreviation 3.0x10⁵cps. Conversion was 80%, the index of dispersion (Mw/Mn) of about 230,000 molecular weight distribution is about 3.4, and, as for this partial polymer, weight average molecular weight (Mw) showed the molecular weight distribution curve of one peak similar to a normal distribution. This molecular weight distribution curve is shown in drawing 2.

[0045]

[Work example 2] 2000 copies of n-butyl acrylate ("BA"), and the 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanone 1 (the Ciba-Geigy make.) Nitrogen gas replaced having applied the air in a reaction apparatus for 30 minutes having taught the trade name IRGACURE 907 0.03

copy to the photopolymerization apparatus, having agitated at speed of 200 rpm, and keeping at 100 °C.

[0046] Having operated it like working example 1 and keeping the temperature in a photopolymerization apparatus at 100 °C, after nitrogen gas replaced, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 540 seconds.

[0047] The viscosity at 25 °C of the obtained partial polymer is abbreviation 1.3×10^5 cps. Conversion was 45%, the index of dispersion (Mw/Mn) of about 700,000 molecular weight distribution is about 3.4, and, as for this partial polymer, weight average molecular weight (Mw) showed the molecular weight distribution curve of one peak similar to a normal distribution. This molecular weight distribution curve is shown in drawing 3.

[0048]

[Work example 3] 2000 copies of 2-ethylhexyl acrylate, and 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethane-1-one (the Ciba-Geigy make.) Nitrogen gas replaced having applied the air in a reaction apparatus for 30 minutes having taught the trade name IRGACURE 651 0.1 copy to the photopolymerization apparatus, having agitated at speed of 200 rpm, and keeping at 150 °C.

[0049] Having operated it like working example 1 and keeping the temperature in a photopolymerization apparatus at 150 °C, after nitrogen gas replaced, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds. Subsequently, keeping the temperature in a polymerization apparatus being the same as that of working example 1 at 95 °C, after cooling the inside of a device to 95 °C, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds.

[0050] The viscosity at 25 °C of the obtained partial polymer is abbreviation 2.8×10^3 cps. The degree of polymerization was 40%, the index of dispersion (Mw/Mn) of about 400,000 molecular weight distribution is about 5.3, and, as for this partial polymer, weight average molecular weight (Mw) showed a molecular weight distribution curve of two peaks which piled up two normal distribution curves.

This molecular weight distribution curve is shown in drawing 4 (a). Namely, the partial polymer manufactured as mentioned above, As shown in drawing 4 (b), this molecular weight distribution has virtual distribution curve (x) assumed when the molecular weight distribution curve which measured the monomer solution of the same presentation about 150 °C and the polymer which carried out photopolymerization similarly at 95 °C, respectively is piled up, and the approximated gestalt.

[0051]

[Work example 4] 2000 copies of 2-ethylhexyl acrylate, and the 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1 (the Ciba-Geigy make.) Nitrogen gas replaced having applied the air in a reaction apparatus for 30 minutes having taught the trade name IRGACURE 369 0.06 copy to the photopolymerization apparatus, having agitated at speed of 200 rpm, and keeping at 150 °C.

[0052] Having operated it like working example 1 and keeping the temperature in a photopolymerization apparatus at 150 °C, after nitrogen gas replaced, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds.

[0053] Subsequently, keeping the temperature in a polymerization apparatus being the same as that of working example 1 at 120 °C, after cooling the inside of a device to 120 °C, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds.

[0054] Keeping the temperature in a polymerization apparatus being the same as that of working example 1 at 95 °C, after cooling the inside of a device to 95 °C furthermore, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds.

[0055] The viscosity at 25 °C of the obtained partial polymer is abbreviation 8.2×10^3 cps. The degree of polymerization was 53%, the index of dispersion (Mw/Mn) of about 360,000 molecular weight distribution is about 5.2, and, as for this partial polymer, weight average molecular weight (Mw) showed the molecular weight distribution curve of trapezoid shape. This molecular weight distribution curve is shown in drawing 5 (a).

[0056] As shown in drawing 5 (b), this molecular weight distribution the monomer solution of the

same presentation, It has virtual distribution curve (x) assumed when 150**2 **, 120**2 **, and each molecular weight distribution curve measured about the polymer which carried out photopolymerization similarly at 95**2 ** are piled up, respectively, and the approximated gestalt.

[0057]

[Work example 5]2000 copies of 2-ethylhexyl acrylate, and the 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanone 1 (the Ciba-Geigy make.) Nitrogen gas replaced having applied the air in a reaction apparatus for 30 minutes having taught the trade name IRGACURE 907 0.06 copy to the photopolymerization apparatus, having agitated at speed of 200 rpm, and keeping at 150 **.

[0058]After nitrogen gas replaces, the UV intensity in the nearest polymerization system is set as 16 mW / cm² from a light source, While it is made for an effective irradiation surface product to serve as 36 cm² and it carried out temperature up of the degree of system-of-reaction internal temperature continuously with 2.5 ** the heating rate for /to 85-110 **, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 600 seconds.

[0059]The viscosity at 25 ** of the obtained partial polymer is abbreviation 1.1x10⁵cps. Conversion was 45%, the index of dispersion (Mw/Mn) of about 710,000 molecular weight distribution is about 2.8, and, as for this partial polymer, weight average molecular weight (Mw) showed the molecular weight distribution curve of one peak similar to a normal distribution. This molecular weight distribution curve is shown in drawing 6.

[0060]

[Work example 6]2000 copies of 2-ethylhexyl acrylate, and the 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanone 1 (the Ciba-Geigy make.) Nitrogen gas replaced having applied the air in a reaction apparatus for 30 minutes having taught the trade name IRGACURE 907 0.06 copy to the photopolymerization apparatus, having agitated at speed of 200 rpm, and keeping at 150 **.

[0061]After nitrogen gas replaces, the UV intensity in the nearest polymerization system is set as 16 mW / cm² from a light source, While it is made for an effective irradiation surface product to serve as 36 cm² and it lowered continuously the degree of system-of-reaction internal temperature to 150-95 ** with 1.8 ** the temperature falling speed for /, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds.

[0062]The viscosity at 25 ** of the obtained partial polymer is abbreviation 1.0x10⁵cps. Conversion was 40%, the index of dispersion (Mw/Mn) of about 400,000 molecular weight distribution is about 3.0, and, as for this partial polymer, weight average molecular weight (Mw) showed the molecular weight distribution curve of one peak similar to a normal distribution. This molecular weight distribution curve is shown in drawing 7.

[0063]

[Comparative example 1] In working example 1, UV polymerization was similarly performed except the temperature in a photoreaction device having been 30 **. Although the viscosity of the reactant rose with the UV irradiation passage of time, gelatinous material generated from the light source to the wall of the nearest polymerization tank.

[0064]

[Comparative example 2] in working example 1 -- The 2-benzyl-2-dimethylamino 1 -(4-morpholinophenyl)- the butanone- 1 (the Ciba-Geigy make.) Although it tried to perform UV polymerization similarly except having made the loadings of trade name IRGACURE 369 into 0.001 copy (it is 0.00001 copy to 100 copies of monomers), the increase in viscosity by polymerization was not seen.

[0065]

[Comparative example 3] In working example 1, it is the 2-benzyl-2-dimethylamino 1. -(4-morpholinophenyl)- UV polymerization was similarly performed except having made the loadings of the butanone- 1 (the Ciba-Geigy make, trade name IRGACURE 369) into 0.3 copy.

[0066]Gelatinous material generated from the light source to the wall of the nearest polymerization tank generation of heat by UV irradiation is large, and difficult [it / to keep the

temperature within a polymerization system constant]. As a result of keeping it for one week in the place which puts 500g of obtained partial polymer into a sample bottle and where daylight hits, to the physical properties of the partial polymer obtained by working example not changing, the partial polymer obtained by this comparative example 3 was thickened, and turned yellow.

[0067]

[Comparative example 4] In working example 5, UV polymerization was similarly performed except having carried out temperature up of the polymerization system temperature to 85-170 **. However, while the degree of polymerization system internal temperature reached 170 **, the polymerization reaction ran recklessly, and cooling control became impossible.

[0068]

[Work example 7] Instead of 2000 copies of BA of working example 2, partial polymer was obtained by UV polymerization like working example 2 except having been referred to as 1850 copies of 2EHA, and 150 copies of AA. The viscosity at 25 ** of the obtained partial polymer was about 42500 cps, as for about 600,000 molecular weight distribution, the index of dispersion (Mw/Mn) of conversion is about 3.5, and, as for this partial polymer, 31.0% and weight average molecular weight (Mw) showed the molecular weight distribution curve of one peak similar to a normal distribution.

[0069]

[Work example 8] 1850 copies of 2-ethylhexyl acrylate, 150 copies of acrylic acid, and the 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-the butanone-1 (the Ciba-Geigy make.) Trade name: Nitrogen gas replaced, having applied the air in a reaction apparatus for 30 minutes, having taught the IRGACURE 369 0.06 copy to the photopolymerization tub, having agitated at speed of 200 rpm, and keeping at 70 **.

[0070] Having operated it like working example 1 and keeping the temperature in a photopolymerization apparatus at 70 ** **2 **, after nitrogen gas replaced, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds. Subsequently, having operated it like working example 1 and keeping the temperature in a photopolymerization apparatus at 110 ** **2 **, after carrying out temperature up of the inside of a device until it became 110 **, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds. After carrying out temperature up until the temperature in a photopolymerization apparatus became 150 **, it polymerized by irradiating with UV until the total UV irradiation time became 100 seconds, having operated it like working example 1 and keeping the temperature in a photopolymerization apparatus at 150 ** **2 **.

[0071] The viscosity at 25 ** of the obtained partial polymer is abbreviation 6.7×10^5 cps. Conversion was 51%, the index of dispersion (Mw/Mn) of about 460,000 molecular weight distribution is about 5.2, and, as for this partial polymer, weight average molecular weight (Mw) showed the molecular weight distribution curve of trapezoid shape.

This molecular weight distribution curve is shown in drawing 8.

[0072] This molecular weight distribution was mostly in agreement with the count number of the starting point when each molecular weight distribution curve which measured the monomer solution of the same presentation about 70**2 **, 110**2 **, and the polymer that carried out photopolymerization similarly at 150**2 **, respectively is piled up, and a terminal point.

[0073]

[Reference example 1] Photoinitiator IRGACURE 907 to partial polymer 100 weight section obtained in working example 7 and 8 0.5 copy, Agitation mixing of the solution 3.0 weight section which dissolved one copy of N,N,N',N'-tetraglycidyl ether m-xylenediamine (the Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make, trade name TETRAD-X) which is 4 organic-functions epoxy compound in 49 copies of monomers of the same presentation as partial polymer was added and carried out. This syrup is applied to a PET separator base material after vacuum defoaming at 180-micrometer-thick thickness, It sandwiched with the PET separator and air was intercepted, UV irradiation was carried out to the PET separator surface from the irradiation range of 30 cm with the high-pressure mercury-vapor lamp of 50 Watt/cm, the polymerization was completed, it riped at 40 ** on the 3rd, and the adhesive film was created. The result of having measured the adhesive power of this adhesive film, holding power, and a ball tuck according to JIS-Z0237 is

shown in Table 1.

[0074]

[Table 1]

表1 接着フィルムの接着性能

| | 粘着力 | 保持力 80℃ × 1 kg | ボールタック |
|-------|--------|-------------------|--------|
| 実施例 7 | 2.2kgf | 0mm | 23 |
| 実施例 8 | 2.4kgf | 0.2mm | 25 |

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]Drawing 1 is a figure showing typically an example of the photopolymerization apparatus which can be used with the manufacturing method of this invention.

[Drawing 2]Drawing 2 is a molecular weight distribution curve of the partial polymer manufactured in working example 1.

[Drawing 3]Drawing 3 is a molecular weight distribution curve of the partial polymer manufactured in working example 2.

[Drawing 4]Drawing 4 (a) is a molecular weight distribution curve of the partial polymer manufactured in working example 3.

Drawing 4 (b) is a molecular weight curve of the partial polymer manufactured individually without fluctuating temperature conditions.

[Drawing 5]Drawing 5 (a) is a molecular weight distribution curve of the partial polymer manufactured in working example 4.

Drawing 5 (b) is a molecular weight distribution curve of the partial polymer manufactured individually without fluctuating temperature conditions.

[Drawing 6]Drawing 6 is a molecular weight distribution curve of the partial polymer manufactured in working example 5.

[Drawing 7]Drawing 7 is a molecular weight distribution curve of the partial polymer manufactured in working example 6.

[Drawing 8]Drawing 8 is a molecular weight distribution curve of the partial polymer manufactured in working example 8.

[Description of Notations]

1 ... Photopolymerization apparatus

2 ... Heating cooling system

- 3 ... Energy-line irradiation equipment (UV irradiation device)
- 4 ... Capacitor
- 5 ... Inactive gas feed port (nitrogen gas feed port)
- 6 ... Resistance temperature sensor
- 7 ... Agitating device
- 10 ... Raw material seat part
- x ... Virtual molecular weight distribution curve

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

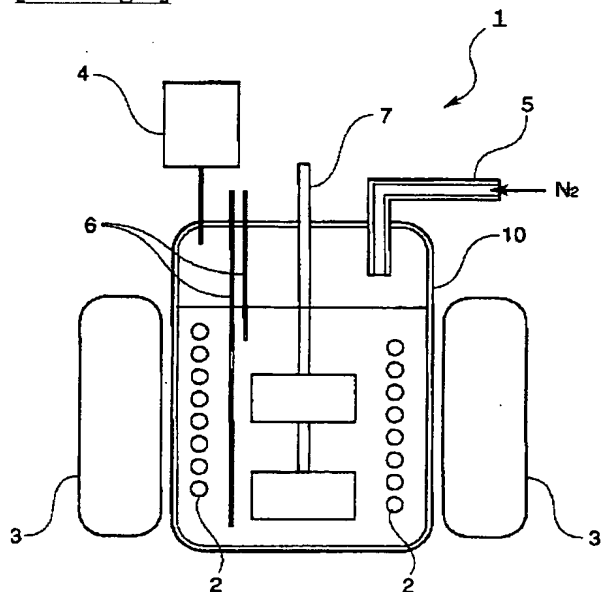
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

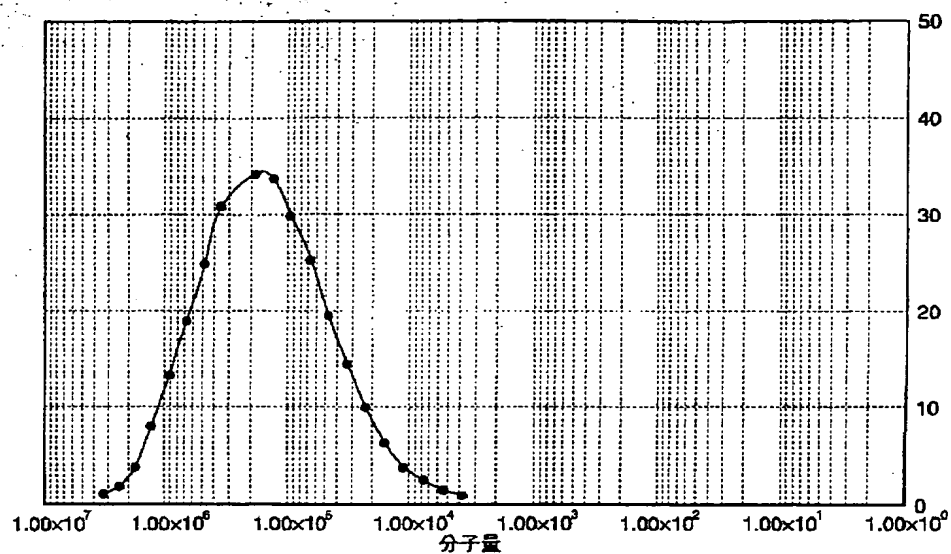
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

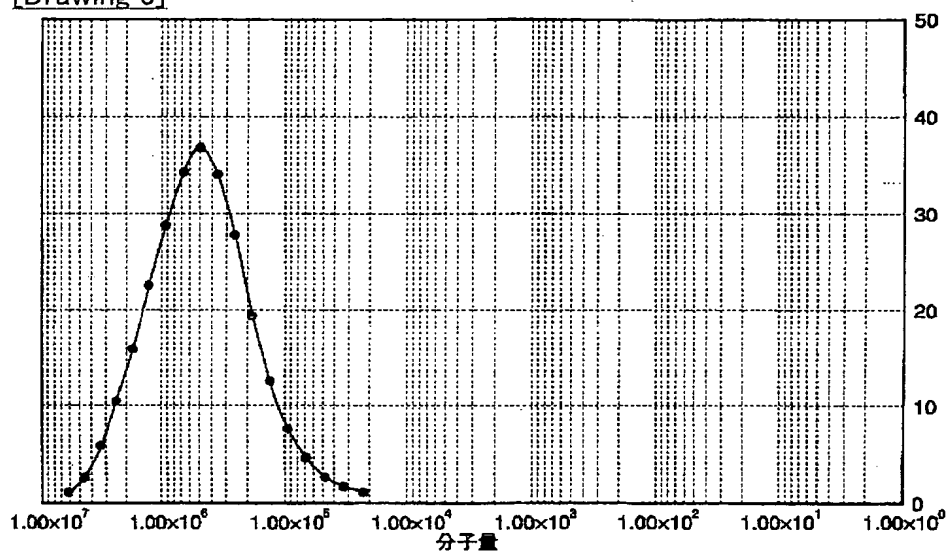
[Drawing 1]



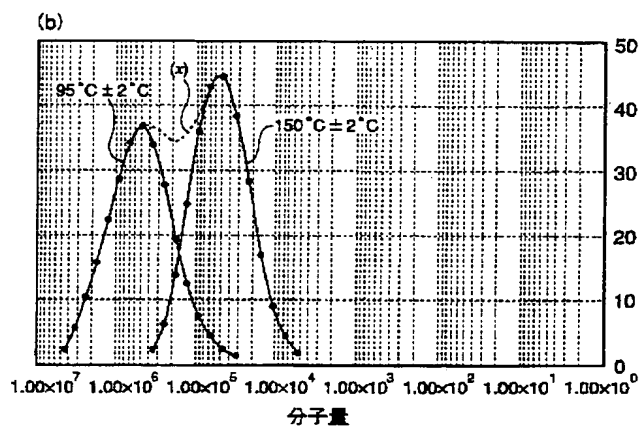
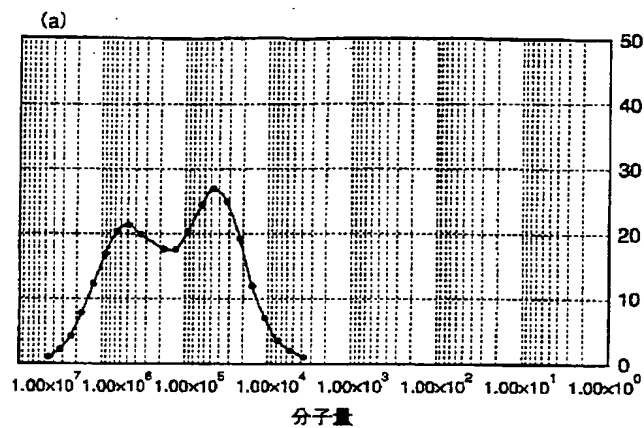
[Drawing 2]



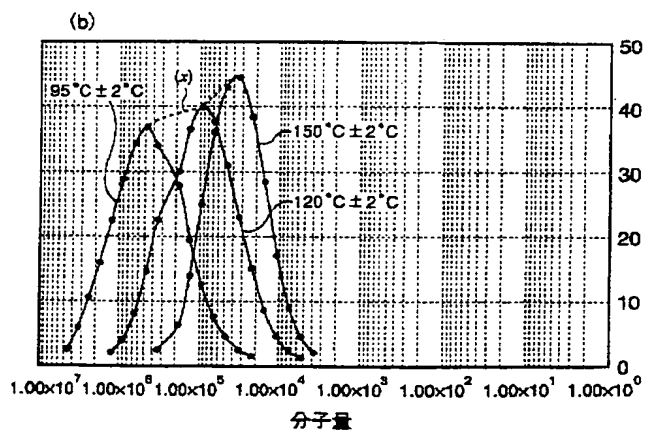
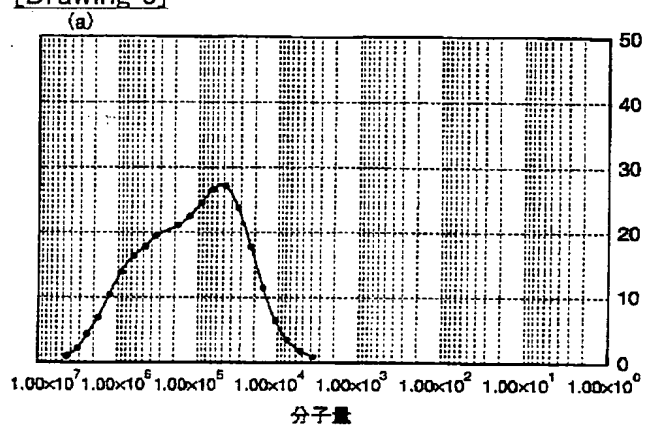
[Drawing 3]



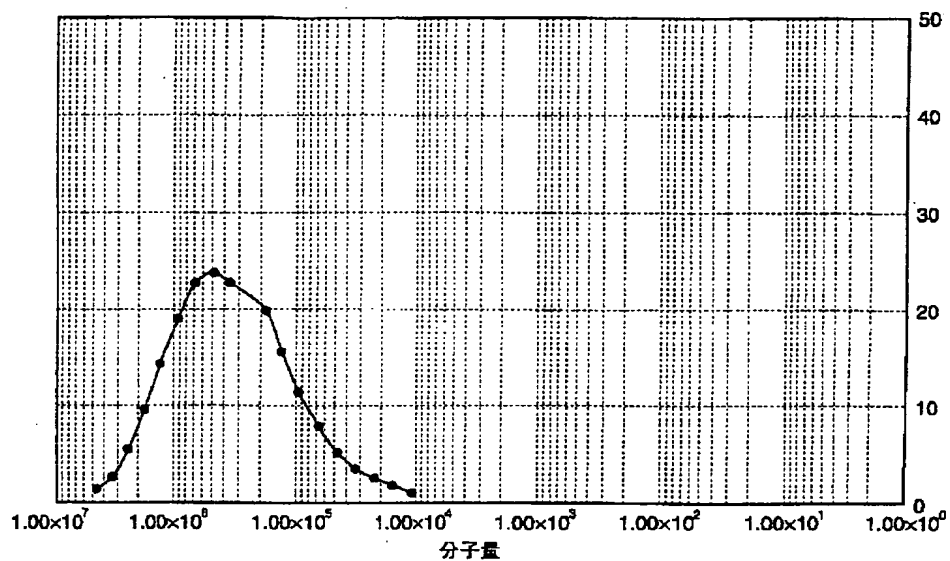
[Drawing 4]



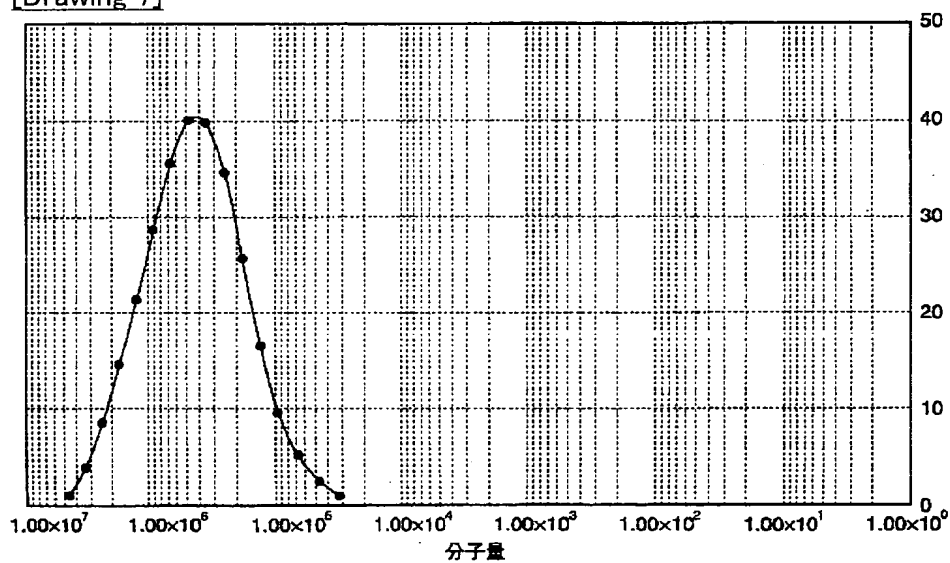
[Drawing 5]



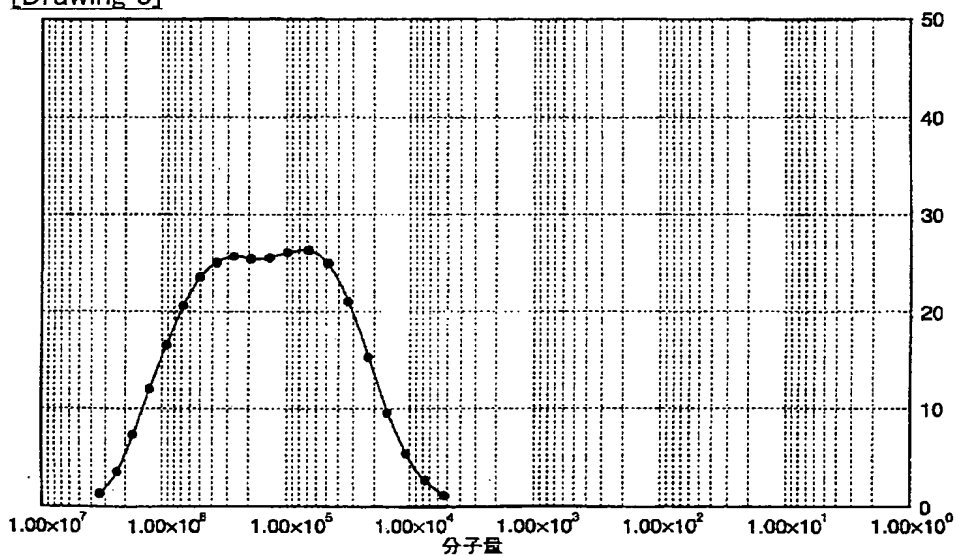
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49811

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 F 2/48
20/10

識別記号

F I

C 0 8 F 2/48
20/10

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-207794

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月1日

(71) 出願人 000202350

綜研化学株式会社

東京都豊島区高田3丁目29番5号

(72) 発明者 上 野 浩

埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会
社内

(72) 発明者 川 瀬 進

埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会
社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

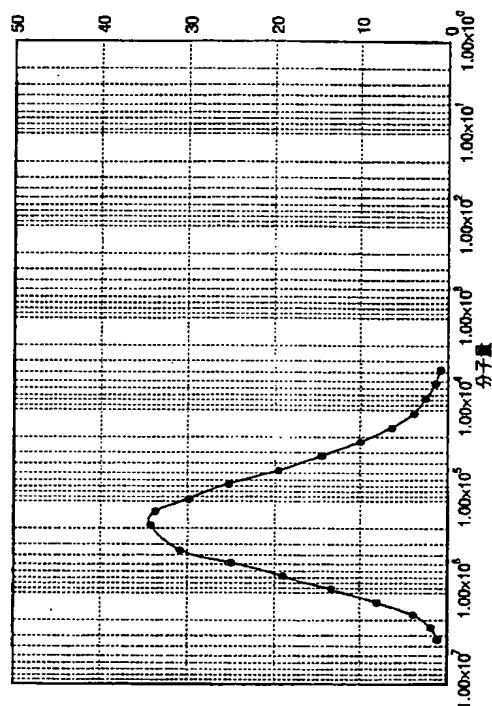
(54) 【発明の名称】 光重合性モノマーの部分重合物の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法は、光重合装置に、アクリル系モノマーおよび他の光重合性ビニル系モノマーを含有する光重合性モノマーと、この光重合性モノマー100重量部に対して

0.0001~0.010重量部の光重合開始剤とを仕込み、紫外線等を照射し、同時にこの光重合装置内の温度を60~165℃の範囲内に制御しながら、仕込んだ光重合性モノマーの5~95重量%を光重合させることを特徴とする。この温度範囲内で任意の反応温度を設定してこの温度で反応させることにより、平均分子量、分子量分布等部分重合物の物性を制御することができる。

【効果】 本発明によれば、光重合における反応制御が容易になり、任意の部分重合物を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 温度調節手段および光照射手段を有する光重合装置に、アクリル系モノマーおよび該アクリル系モノマーと光重合可能なビニル系モノマーを含有する光重合性モノマーと、該光重合性モノマー 100 重量部に対して 0.0001~0.010 重量部の光重合開始剤とを仕込み、該光重合装置に光照射手段から該光重合開始剤が感知し得る光線を照射すると共に、該光重合装置内の温度を 60~165℃の範囲内に制御しながら、仕込んだ光重合性モノマーの 5~95 重量%を光重合させることを特徴とする光重合性モノマーの部分重合物の製造方法。

【請求項 2】 前記光重合装置内の温度を、60~165℃の範囲内の任意の温度±0~2℃の範囲に制御しながら、光重合性モノマーの 5~95 重量%を光重合することを特徴とする請求項第 1 項記載の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法。

【請求項 3】 前記光重合装置内の温度を、60~165℃の範囲内において 5℃以上異なる任意の少なくとも 2 点を設定し、光重合装置内の温度を、該設定した少なくとも 2 点の温度±0~2℃の範囲内の温度に段階的に制御しながら、光重合性モノマーの 5~95 重量%を光重合することを特徴とする請求項第 1 項記載の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法。

【請求項 4】 前記光重合装置内の温度を、60~165℃の範囲内において 5℃以上異なる任意の 2 点を設定し、光重合装置内の温度を、該設定した 2 点の温度の下限温度から上限温度まで連続的に昇温制御しながら、光重合性モノマーの 5~95 重量%を光重合することを特徴とする請求項第 1 項記載の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法。

【請求項 5】 前記光重合装置内の温度を、60~165℃の範囲内において 5℃以上異なる任意の 2 点を設定し、光重合装置内の温度を、該設定した 2 点の温度の上限温度から下限温度まで連続的に降温制御しながら、光重合性モノマーの 5~95 重量%を光重合することを特徴とする請求項第 1 項記載の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法。

【請求項 6】 前記光重合装置内の温度を、60~165℃の範囲内において 5℃以上異なる任意の 2 点を設定し、光重合装置内の温度を、該設定した 2 点の温度の下限温度から上限温度まで連続的に昇温制御した後、上限温度から下限温度まで連続的に降温制御しながら、または、光重合装置内の温度を、該設定した 2 点の温度の上限温度から下限温度まで連続的に降温制御した後、下限温度から上限温度まで連続的に昇温制御しながら、光重合性モノマーの 5~95 重量%を光重合することを特徴とする請求項第 1 項記載の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法。

【請求項 7】 前記光重合性モノマーの部分重合物を、

反応溶媒を用いることなく行うことを特徴とする請求項第 1 項乃至第 6 項のいずれかの項記載の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は光重合によるアクリル系ポリマーの部分重合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来から光学材料、歯科材料、接着剤、塗料、繊維加工剤等の分野でアクリル系ポリマーが使用されている。こうしたアクリル系ポリマーは、アクリル系モノマーを塊状重合、溶液重合あるいは乳化重合することにより製造されることが多い。

【0003】これらの重合法とは別にアクリル系の部分重合物を用いて電子線あるいは紫外線を用いて硬化させる無溶剤型のアクリル系ポリマー（樹脂、組成物、接着剤を含む）が注目されている。このような無溶剤型のアクリル系樹脂ポリマーは、アクリル系モノマーと光重合開始剤とを反応装置に仕込み、これに電子線、紫外線のようなエネルギー線を照射することにより仕込んだアクリル系モノマーを部分的に重合させることにより製造されている。反応容器で行う光重合反応においては、エネルギー線の照射により重合反応が暴走しやすく、従って、従来光重合反応の際の反応温度は、40℃以下、例えば 30℃程度の低温で行うことが必要であった。

【0004】しかしながら、このように低温条件で重合させたとしても、エネルギー線の光源に最も近い部分では光重合反応を制御することが難しく、光源から最も近い部分ではゲル状物が生成しやすく、均一に光重合を行うことが難しかった。また、このように光重合により製造された部分重合物は、光重合開始剤を含有するために経時的な安定性がよくない。例えば太陽光線に晒された場合等には、容器内で光重合反応が進行して部分重合物の粘度が上昇し変色するとの傾向が見られる。

【0005】また、光重合反応では、重合反応が暴走しやすいことから、40℃以下で重合を行うのが一般的であるが、こうした低温条件下では、光開始剤濃度を高くしても、概して重合反応により生成するポリマーは、150 万以上の高分子量体となり、連鎖移動剤を添加しなければ数万~150 万程度の分子量範囲のポリマーを生成することは難しく、不揮発分も高粘度となるために高くすることができない等の制約があり、光重合反応を制御することは甚だ困難である。

【0006】ところで、特開平 7-330815 号公報には、光重合性組成物への紫外線の照射を間欠的に行うことを特徴とする光重合方法の発明が開示されている。そして、この発明では、上記のように紫外線の照射を間欠的に行うと共に、反応温度を 30℃程度に抑えて光重合反応を行うことにより、反応を制御している。そして、反応を制御するためにこのような低い温度で反応を

行う必要があることから、この公報に記載されている発明では、こうした低温においても十分に光重合反応が進行するように、比較的多量の光重合開始剤が使用されている。従って、上述のような分子量分布の制御、重合率の調整には制約があり、このようにして得られた部分重合物は、十分な経時安定性を有していない。

【0007】

【発明の目的】本発明は、光重合反応によりアクリル系の部分重合物を製造するに際して、重合反応の暴走を制御して効率よくアクリル系部分重合物を製造する方法を

提供することを目的としている。
【0008】さらに本発明は、経時的に安定なアクリル系部分重合物を提供することを目的としている。また、本発明は、光重合性モノマーを用いたアクリル系部分重合物の製造に際して、光重合反応を制御して、所望の分子量、分子量分布を有する部分重合物を製造する方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法は、温度調節手段および光照射手段を有する光重合装置に、アクリル系モノマーおよび該アクリル系モノマーと光重合可能なビニル系モノマーを含有する光重合性モノマーと、該光重合性モノマー100重量部に対して0.0001~0.010重量部の光重合開始剤とを仕込み、該光重合装置に光照射手段から該光重合開始剤が感知し得る光線を照射すると共に、該光重合装置内の温度を60~165℃の範囲内に制御しながら、仕込んだ光重合性モノマーの5~95重量%を光重合させることを特徴としている。

【0010】本発明の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法では、反応温度を上記反応温度範囲内の任意の温度に設定し、この反応温度を設定温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ に制御することが好ましい。さらに本発明では、この反応温度を上記範囲内で少なくとも2点設定し、それぞれの設定温度において、反応温度を設定温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ に制御することが好ましい。さらに本発明の他の態様では、上記範囲内で反応温度を2点設定し、反応温度をこの2点間で連続的に変化させながら反応させることができる。

【0011】光重合反応の際における反応温度を上記のように制御することにより、得られる部分重合物の分子量分布等を制御することができる。

【0012】

【発明の具体的説明】次の本発明の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法について、具体的に説明する。

【0013】本発明の光重合性モノマーの部分重合物の製造方法では、光重合性モノマーとして、アクリル系モノマーおよびこのアクリル系モノマーと光重合可能なビニル系モノマーを使用する。

【0014】本発明で使用されるアクリル系モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)

アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デカニル(メタ)アクリレート、ウンデカニル(メタ)アクリレート、ドデカニル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび(メタ)アクリル酸、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、エチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が使用される。特に、光重合反応を行う温度領域(65℃~165℃)を考慮して沸点の高いモノマーが好ましく使用される。

【0015】上記のようなアクリル系モノマーと共にイタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルピロリドン、スチレン、メチルスチレンおよび α -メチルスチレンのような他のビニル系モノマーを併用することができる。

【0016】上記のような光重合性モノマーは任意の組み合わせで使用することができるが、光重合性モノマー中、アクリル系モノマーは通常60~100重量%、その他のモノマーは、通常0~40重量%の範囲内である。

【0017】本発明において使用される光重合開始剤は熱的に安定である化合物が好ましい。さらに、本発明において、照射される光線は紫外線に限らず、可視光線であってもよい。即ち、本発明で使用される光重合開始剤は、照射される光線に感応性を有する化合物であればよく、このような光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンソインエーテル類、ケトン類、チオキサンソン類、ホスフィン酸化物、ケタール類およびキノン類がある。

【0018】ここでアセトフェノン類の例としては、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバガイギー(株)製、商品名イルガキュア651)、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン(チバガイギー(株)製、商品名ダロキュア1173)、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン(チバガイギー(株)製、商品名イル

10

20

30

40

50

ガキユア184)、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパノン-1(チバガイギー(株)製、商品名イルガキユア907)等を挙げることができる。

【0019】ベンゾインエーテル類の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等を挙げることができる。

【0020】ケトン類の例としては、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ジクロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(チバガイギー(株)製、商品名ダロキユア2659)等を挙げることができる。

【0021】チオキサノン類の例としては、チオキサノン、2-クロロチオキサノン、2-メチルチオキサノン等を挙げることができる。ホスフィン酸化物の例としては、ビスアシルホスフィン酸化物(BAPO)、ベンゾイルホスフィン酸化物(TPO)等を挙げることができる。

【0022】ケタール類の例としては、ベンジルジメチルケタール(チバガイギー(株)製、商品名イルガキユア651)等を挙げることができる。キノン類の例としては、カンファン-2,3-ジオン(カンファーキノン)、フェナントレンキノン等を挙げることができる。

【0023】上記の光重合開始剤は単独であるいは組み合わせ使用することができる。本発明の光重合反応において、上記のような光重合開始剤の使用量は非常に少量である。即ち、光重合性モノマー100重量部に対して、上記光重合開始剤は、0.0001~0.01重量部、好ましくは0.0003~0.008重量部の量で使用される。この光重合開始剤の量が0.01を超えると、本発明で採用する反応温度60~165℃において、光重合反応が暴走して反応を制御することができなくなる。また、0.0001重量部に満たないと、光重合反応が有効に進行しない。従来の光重合反応では、比較的多量の重合開始剤を使用して、反応温度を低く抑えることにより反応制御を行っていたが、反応温度が低くても、光重合開始剤の含有率が高いために、紫外線等のエネルギー線の照射部分に近い部分では、他の部分よりも照射されるエネルギー量が多くなるために、他の部分よりも反応の進行が早く、この部分で重合性モノマーが過度に重合してゲル状物が形成されることが多い。即ち、光重合反応を反応装置内で均一に進行させることが非常に難しかった。本発明では、非常に少量の光重合開始剤を使用する代わりに、従来よりも高い温度で光重合反応を行うことにより、全体として均一に光重合反応を進行させることができるのである。

【0024】上記のような光重合性モノマーおよび光重

合開始剤とを、反応装置内に収容して光重合反応を行う。ここで使用される反応装置は、温度制御および光照射が可能にされている装置であれば特に限定はないが、例えば、図1に示すように、原料の収容部10を有すると共に、加熱および重合熱除去が可能な加熱冷却装置2、エネルギー線照射装置3、コンデンサー4、窒素ガス導入口5、測温抵抗体6および攪拌装置7を備えた光重合装置1を用いることができる。

【0025】図1において、加熱冷却装置2は、反応温度を60~165℃の範囲内の任意の温度に調整できるように、加熱および冷却が可能にされている。エネルギー線照射装置3は、通常は紫外線照射装置であり、原料収容部10に仕込まれた光重合性モノマーに所定量のエネルギー線を照射できるようにされている。通常、このエネルギー線照射装置3には、原料収容部10側にシャッター(図示なし)が備えられている。このシャッターの開閉により、エネルギー線を連続的あるいは間欠的に重合性モノマーに照射することができる。

【0026】エネルギー線の照射量は、エネルギーが照射される装置接液部の面積、装置接液部に置ける単位面積当たりの照射強度(mW/cm²)、照射時間によって決められる。エネルギー線の照射強度は、例えば紫外線の場合、装置接液部でUV強度が40mW/cm²以下、好ましくは30mW/cm²以下が望ましい。40mW/cm²を超えると装置接液部のモノマーの重合が急速に進み、装置接液部でフィルム化が起りやすくなる。エネルギー線の照射量は、原料モノマーの種類および量によって異なるが、照射面積や照射時間を調節することにより、適宜制御することができる。

【0027】本発明の光重合性モノマーの部分重合方法において、例えば上記のような光重合装置に光重合性モノマーおよび光重合開始剤を仕込み、原料収容部10を密閉し、攪拌装置7で攪拌しながら、不活性ガス導入口5から窒素ガスまたは不活性ガスを導入して、反応容器内の空気を不活性ガスで置換する。反応容器内の空気が不活性ガスで充分置換された後、加熱冷却装置2を用いて反応原料の温度を60~165℃の間の任意の温度に調整する。この60~165℃という温度は、上述したように非常に少量の光重合開始剤を使用する本発明の方法において、光重合を有効に進行させるのに必要な温度であり、この温度以下では連鎖移動剤を添加しない場合には、重量平均分子量が150万程度の高分子量ポリマーしか得られず、部分重合物の粘度が高くなるために重合率を10%以上に調整することは難しく、ゲル状物の生成も起りやすい。また165℃を超えると、光重合反応の進行を制御することができなくなり、反応が暴走する。特に本発明では、この光重合反応における反応温度を60~165℃の範囲内に設定することにより、光重合反応を制御しながら、有用性の高い部分重合物を製造することができる。

【0028】本発明の方法では、反応温度の制御によって平均分子量、分子量分布など得られる部分重合物の物性を制御することができる。特に本発明の方法において、反応温度を60～165℃の範囲内の任意の温度に設定し、エネルギー線を照射する前に、まず光重合性モノマーの温度がこの温度になるように加熱冷却装置2を用いて加熱し、次いで、攪拌下にシャッターをあけて所定量のエネルギー線を照射する。このようにしてエネルギー線を照射することにより光重合反応が進行し、この反応は通常は発熱反応であるから、加熱冷却装置2を用いて、反応系の温度を設定温度±2℃の範囲内に制御する。このように設定温度±2℃の範囲内に制御することにより、得られる部分重合物は図2および図3に示すような1ピークの正規分布曲線を示す分子量を有するようになる。そして、こうして得られた部分重合物の分散指数(Mw/Mn)は、通常1.05～8.0、好ましくは1.2～6.0の範囲内になり、均一性の高い部分重合物が得られる。

【0029】また、反応温度を60～165℃の範囲内において、任意に2点設定し、それぞれの設定温度において反応温度を設定温度±2℃の範囲内で光重合反応させることにより、図4(a)に示すようにそれぞれの設定温度で別個に製造した部分重合物の分子量分布曲線を重ねたのと近似した分子量分布曲線を有する部分重合物を得ることができる。そして、こうして得られた部分重合物の分散指数(Mw/Mn)は、通常1.3～8.0、好ましくは1.5～6.5の範囲内になる。

【0030】さらに、反応温度を60～165℃の範囲内において、任意に3点以上設定し、それぞれの設定温度において設定温度±2℃の範囲内で光重合反応を行うことにより、図5(a)に示すように、それぞれの温度において個別に重合させた部分重合物の低分子量の分子量分布曲線の頂点と、高分子量の分子量分布曲線の頂点とを結んだような台形状の分子量分布曲線を有する部分重合物を得ることができる。

【0031】さらに、本発明の方法では、反応温度を60～165℃の任意の2点を設定し、この設定した2点間を一定の速度で昇温あるいは降温しながら光重合を行うことにより、図6および図7に示すような正規分布曲線を有する部分重合物を得ることができる。そして、こうして得られた部分重合物の分散指数(Mw/Mn)は、通常1.3～8.0、好ましくは1.5～6.5の範囲内になる。

【0032】本発明の光重合による部分重合物の製造方法では、仕込んだ光重合性モノマーの5～95重量%、好ましくは15～90重量%を光重合させる。この光重合性モノマーの重合量は、例えば照射するエネルギー線の量を調整することにより制御することができる。この重合率は、エネルギー線の照射量の調整によりほぼ1重量%刻みで制御することができる。このように調整され

た部分重合物をシート状またはフィルム状にして重合を完結させる場合、部分重合物の重合率が高い程、重合に消費されるエネルギー量は少なくて済み、経済性に優れるとともに分子量分布を制御できるため重合物の分子量設計がしやすい利点がある。

【0033】こうして得られる部分重合物の重量平均分子量は、通常は1万～200万、好ましくは2万～150万の範囲内で、およそ1万刻みで制御することができる。そして、本発明の方法では、使用される光重合開始剤の量が少ないので、60～165℃という光重合反応にとしては高温で反応させているにも拘わらず、反応が暴走することがなく、高重合率の部分重合物が得られ、また、光照射装置近傍で選択的に光重合反応が進行するという従来の光重合方法における欠点も是正される。

【0034】しかも、この部分重合物における光重合開始剤の含有率が低いので、保存安定性が高く、長期間保存しても粘度増加、変色などが生じにくい。本発明の方法で得られた部分重合物に新たに光重合開始剤やその他の重合開始剤を添加し、新たなエネルギーを加えて重合を完結させることにより、光学材料、歯科材料、塗料、接着剤、繊維加工剤等に使用できる。例えば、この部分重合物に光開始剤を新たに添加し、プラスチックフィルム、紙、不織布、金属箔、フォーム類の基材や剥離紙に塗布し、光エネルギーを照射することにより重合を完結させ接着シートを得ることができる。

【0035】本発明の方法で得られた部分重合物は、溶剤を含有していないので、後重合の工程で溶剤の揮散による環境汚染等の問題がなく、生成するポリマーは乳化重合で得られるポリマーから形成される皮膜のように耐水性に劣るという問題もない。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、発熱量の大きいアクリル系モノマーを、暴走反応を引き起こすことなく、無溶剤下で反応させることができる。

【0037】また、本発明の方法では、使用する光重合開始剤の量が少ない(光重合開始剤の濃度が低い)ので、本発明の方法により得られた部分重合物の貯蔵安定性が良好であり、また、着色することもない。

【0038】さらに、本発明の方法は、反応温度を60～165℃の範囲内の任意の温度に設定し、この設定された温度に反応系を制御することにより、連鎖移動剤を添加しなくとも部分重合物の平均分子量を数万～数百万までの任意の値に制御することができ、さらに分散指数Mw/Mnの値が小さい分子量分布の部分重合物を得ることができる。

【0039】また、反応温度を所定の範囲内で連続的に変化させることにより、連鎖移動剤を添加することなく、部分重合物の平均分子量を数万～数百万までの任意の値に制御することができ、このように連続的に反応温度を変化させることにより、分散指数Mw/Mnの値が

大きい分子量分布の部分重合物を得ることができる。

【0040】

【実施例】次の本発明の実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0041】なお、以下に記載する実施例等において「部」は特に断りのない限り「重量部」を表す。また、以下に記載する実施例等で使用した光重合装置1は、加熱および重合熱除去が可能な加熱冷却装置2、UV照射装置3、コンデンサー4、窒素ガス導入口5、測温抵抗体6および攪拌装置7を備えた光重合装置を用いた。

【0042】

【実施例1】2-エチルヘキシルアクリレート（「2-EHA」）1900部、アクリル酸（「AA」）100部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1（チバガイギー（株）製、商品名イルガキュア-369）0.06部を光重合装置に仕込み、200rpmの速度で攪拌し、130℃に保ちながら反応装置内の空気を30分間かけて窒素ガスで置換した。

【0043】窒素ガスで置換した後、光源から最も近い重合系内におけるUV強度を5.6mW/cm²に設定して、有効照射面積が84cm²となるようにし、10秒間UV照射と冷却操作とを交互に繰り返し行い光重合装置内の温度を130℃±2℃に保ちながら、総UV照射時間が1000秒になるまでUVを照射して重合を行った。

【0044】得られた部分重合物の25℃における粘度は、約3.0×10³cpsであり、重合率は、80%であり、重量平均分子量（Mw）は約23万、分子量分布は分散指数（Mw/Mn）が約3.4であり、この部分重合物は、正規分布に似た1ピークの分子量分布曲線を示した。この分子量分布曲線を図2に示す。

【0045】

【実施例2】n-ブチルアクリレート（「BA」）2000部および2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1（チバガイギー（株）製、商品名イルガキュア-907）0.03部を光重合装置に仕込み、200rpmの速度で攪拌し、100℃に保ちながら反応装置内の空気を30分間かけて窒素ガスで置換した。

【0046】窒素ガスで置換した後、実施例1と同様に操作して光重合装置内の温度を100±2℃に保ちながら、総UV照射時間が540秒になるまでUVを照射して重合を行った。

【0047】得られた部分重合物の25℃における粘度は、約1.3×10³cpsであり、重合率は、45%であり、重量平均分子量（Mw）は約70万、分子量分布は分散指数（Mw/Mn）が約3.4であり、この部分重合物は、正規分布に似た1ピークの分子量分布曲線を示

した。この分子量分布曲線を図3に示す。

【0048】

【実施例3】2-エチルヘキシルアクリレート2000部および2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（チバガイギー（株）製、商品名イルガキュア-651）0.1部を光重合装置に仕込み、200rpmの速度で攪拌し、150℃に保ちながら反応装置内の空気を30分間かけて窒素ガスで置換した。

【0049】窒素ガスで置換した後、実施例1と同様に操作して光重合装置内の温度を150±2℃に保ちながら、総UV照射時間が100秒になるまでUVを照射して重合を行った。次いで装置内を95℃まで冷却してから、実施例1と同様にして重合装置内の温度を95±2℃に保ちながら、総UV照射時間が100秒になるまでUVを照射して重合を行った。

【0050】得られた部分重合物の25℃における粘度は、約2.8×10³cpsであり、重合度は、40%であり、重量平均分子量（Mw）は約40万、分子量分布は分散指数（Mw/Mn）が約5.3であり、この部分重合物は、二つの正規分布曲線を重ね合わせたような2ピークの分子量分布曲線を示した。この分子量分布曲線を図4（a）に示す。すなわち、上記のようにして製造された部分重合物は、図4（b）に示すように、この分子量分布は、同じ組成のモノマー溶液を、それぞれ、150±2℃、および、95±2℃で同様に光重合した重合物について測定した分子量分布曲線を重ねたときに想定される仮想分布曲線（x）と近似した形態を有する。

【0051】

【実施例4】2-エチルヘキシルアクリレート2000部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1（チバガイギー（株）製、商品名イルガキュア-369）0.06部を光重合装置に仕込み、200rpmの速度で攪拌し、150℃に保ちながら反応装置内の空気を30分間かけて窒素ガスで置換した。

【0052】窒素ガスで置換した後、実施例1と同様に操作して光重合装置内の温度を150±2℃に保ちながら、総UV照射時間が100秒になるまでUVを照射して重合を行った。

【0053】次いで、装置内を120℃まで冷却してから、実施例1と同様にして重合装置内の温度を120±2℃に保ちながら、総UV照射時間が100秒になるまでUVを照射して重合を行った。

【0054】さらに装置内を95℃まで冷却してから、実施例1と同様にして重合装置内の温度を95±2℃に保ちながら、総UV照射時間が100秒になるまでUVを照射して重合を行った。

【0055】得られた部分重合物の25℃における粘度は、約8.2×10³cpsであり、重合度は、53%であり、重量平均分子量（Mw）は約36万、分子量分布は

分散指数 (M_w/M_n) が約 5.2 であり、この部分重合物は、台形の形状の分子量分布曲線を示した。この分子量分布曲線を図 5 (a) に示す。

【0056】この分子量分布は、図 5 (b) に示すように、同じ組成のモノマー溶液を、それぞれ、 $150 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $120 \pm 2^\circ\text{C}$ 、および、 $95 \pm 2^\circ\text{C}$ で同様に光重合した重合物について測定したそれぞれの分子量分布曲線を重ね合わせたとき想定される仮想分布曲線 (x) と近似した形態を有する。

【0057】

【実施例 5】2-エチルヘキシルアクリレート 2000 部および 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1 (チバガイギー (株) 製、商品名 イルガキュアー 907) 0.06 部を光重合装置に仕込み、200 rpm の速度で攪拌し、 150°C に保ちながら反応装置内の空気を 30 分間かけて窒素ガスで置換した。

【0058】窒素ガスで置換した後、光源から最も近い重合系における UV 強度を $16 \text{ mW}/\text{cm}^2$ に設定して、有効照射面積が 36 cm^2 となるようにし、反応系内温度を $85 \sim 110^\circ\text{C}$ まで $2.5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で連続的に昇温しながら、総 UV 照射時間が 600 秒になるまで UV を照射して重合を行った。

【0059】得られた部分重合物の 25°C における粘度は、約 $1.1 \times 10^5 \text{ cps}$ であり、重合率は、45% であり、重量平均分子量 (M_w) は約 7.1 万、分子量分布は分散指数 (M_w/M_n) が約 2.8 であり、この部分重合物は、正規分布に似た 1 ピークの分子量分布曲線を示した。この分子量分布曲線を図 6 に示す。

【0060】

【実施例 6】2-エチルヘキシルアクリレート 2000 部および 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1 (チバガイギー (株) 製、商品名 イルガキュアー 907) 0.06 部を光重合装置に仕込み、200 rpm の速度で攪拌し、 150°C に保ちながら反応装置内の空気を 30 分間かけて窒素ガスで置換した。

【0061】窒素ガスで置換した後、光源から最も近い重合系における UV 強度を $16 \text{ mW}/\text{cm}^2$ に設定して、有効照射面積が 36 cm^2 となるようにし、反応系内温度を $150 \sim 95^\circ\text{C}$ まで $1.8^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で連続的に降温しながら、総 UV 照射時間が 100 秒になるまで UV を照射して重合を行った。

【0062】得られた部分重合物の 25°C における粘度は、約 $1.0 \times 10^5 \text{ cps}$ であり、重合率は、40% であり、重量平均分子量 (M_w) は約 4.0 万、分子量分布は分散指数 (M_w/M_n) が約 3.0 であり、この部分重合物は、正規分布に似た 1 ピークの分子量分布曲線を示した。この分子量分布曲線を図 7 に示す。

【0063】

【比較例 1】実施例 1 において、光反応装置内の温度を 30°C とした以外は同様にして UV 重合を行った。UV 照射時間の経過と共に反応物の粘度が上昇したが、光源から最も近い重合槽の内壁にゲル状物が生成した。

【0064】

【比較例 2】実施例 1 において、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (チバガイギー (株) 製、商品名 イルガキュアー 369) の配合量を 0.001 部 (モノマー 100 部に対して 0.00001 部) とした以外は同様にして UV 重合を行おうとしたが、重合による粘度増加は見られなかった。

【0065】

【比較例 3】実施例 1 において、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (チバガイギー (株) 製、商品名 イルガキュアー 369) の配合量を 0.3 部とした以外は同様にして UV 重合を行った。

【0066】UV 照射による発熱が大きく、重合系内の温度を一定に保つことが困難で、かつ光源から最も近い重合槽の内壁にゲル状物が生成した。また得られた部分重合物をサンプルビンに 500 g 入れ、日光の当たる場所で 1 週間保管した結果、実施例により得られた部分重合物の物性が変化しないのに対して、この比較例 3 により得られた部分重合物は増粘しており、かつ黄変した。

【0067】

【比較例 4】実施例 5 において、重合系温度を $85 \sim 170^\circ\text{C}$ まで昇温させた以外は同様にして UV 重合を行った。しかしながら、重合系内温度が 170°C に到達すると同時に重合反応が暴走して、除熱冷却制御が不能になった。

【0068】

【実施例 7】実施例 2 の BA 2000 部の代わりに、2-EHA 1850 部、AA 150 部とした以外は実施例 2 と同様にして UV 重合により部分重合物を得た。得られた部分重合物の 25°C における粘度は約 $4.25 \times 10^5 \text{ cps}$ であり、重合率は 31.0%、重量平均分子量 (M_w) は約 6.0 万、分子量分布は分散指数 (M_w/M_n) が約 3.5 であり、この部分重合物は、正規分布に似た 1 ピークの分子量分布曲線を示した。

【0069】

【実施例 8】2-エチルヘキシルアクリレート 1850 部、アクリル酸 150 部および 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (チバガイギー (株) 製、商品名: イルガキュアー 369) 0.06 部を光重合槽に仕込み、200 rpm の速度で攪拌し、 70°C に保ちながら反応装置内の空気を 30 分間かけて窒素ガスで置換した。

【0070】窒素ガスで置換した後、実施例 1 と同様に操作して光重合装置内の温度を $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ に保ちながら、総 UV 照射時間が 100 秒になるまで UV を照射し

て重合を行った。次いで、装置内を110℃になるまで昇温してから、実施例1と同様に操作して光重合装置内の温度を110℃±2℃に保ちながら、総UV照射時間が100秒になるまでUVを照射して重合を行った。さらに、光重合装置内の温度が150℃になるまで昇温してから、実施例1と同様に操作して光重合装置内の温度を150℃±2℃に保ちながら総UV照射時間が100秒になるまでUVを照射して重合を行った。

【0071】得られた部分重合物の25℃における粘度は、約 6.7×10^5 cpsであり、重合率は、51%であり、重量平均分子量(Mw)は約46万、分子量分布は分散指数(Mw/Mn)が約5.2であり、この部分重合物は、台形の形状の分子量分布曲線を示した。この分子量分布曲線を図8に示す。

【0072】この分子量分布は、同じ組成のモノマー溶液を、それぞれ、70±2℃、110±2℃および150±2℃で同様に光重合した重合物について測定したそれぞれの分子量分布曲線を重ね合わせたときの始点及び終点のカウント数とほぼ一致した。

【0073】

【参考例1】実施例7、8で得られた部分重合物100重量部に、光開始剤イルガキュア907を0.5部、4官能エポキシ化合物であるN,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン(三菱瓦斯化学(株)製、商品名TETRAD-X)1部を部分重合物と同一組成のモノマー49部に溶解した溶液3.0重量部を加えて攪拌混合した。真空脱泡後、このシロップをPETセバレータ基材に厚さ180μmの厚さに塗布し、PETセバレータでサンドイッチして空気を遮断し、50Watt/cmの高圧水銀灯にて照射距離30cmからPETセバレータ表面にUV照射して重合を完結させ、40℃にて3日熟成して接着フィルムを作成した。この接着フィルムの粘着力、保持力、ボールタックをJIS-Z0237に従って測定した結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

表1 接着フィルムの接着性能

| | 粘着力 | 保持力 80℃×1kg | ボールタック |
|------|--------|----------------|--------|
| 実施例7 | 2.2kgf | 0mm | 23 |
| 実施例8 | 2.4kgf | 0.2mm | 25 |

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の製造方法で使用する事ができる光重合装置の一例を模式的に示す図である。

【図2】 図2は、実施例1で製造した部分重合物の分子量分布曲線である。

【図3】 図3は、実施例2で製造した部分重合物の分子量分布曲線である。

【図4】 図4(a)は、実施例3で製造した部分重合物の分子量分布曲線であり、図4(b)は、温度条件を変動させずに個別に製造した部分重合物の分子量曲線である。

【図5】 図5(a)は、実施例4で製造した部分重合物の分子量分布曲線であり、図5(b)は、温度条件を変動させずに個別に製造した部分重合物の分子量分布曲線である。

【図6】 図6は、実施例5で製造した部分重合物の分子量分布曲線である。

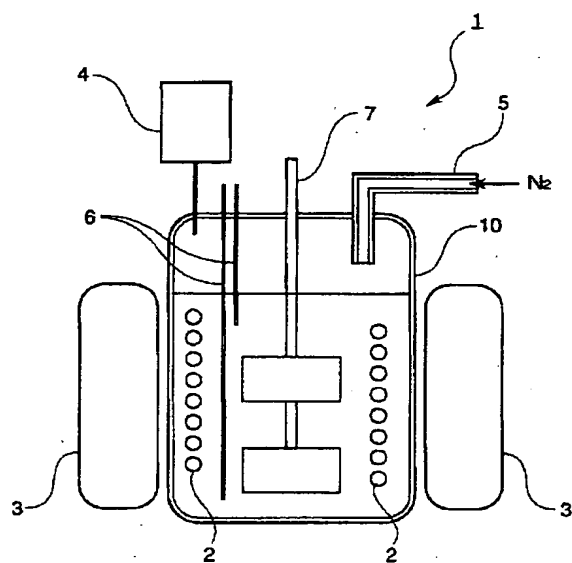
【図7】 図7は、実施例6で製造した部分重合物の分子量分布曲線である。

【図8】 図8は、実施例8で製造した部分重合物の分子量分布曲線である。

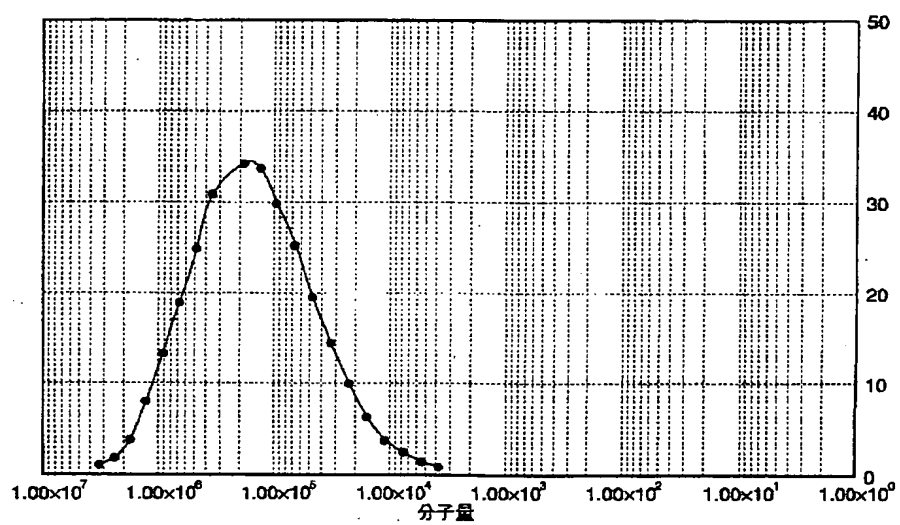
【符号の説明】

- 1...光重合装置
- 2...加熱冷却装置
- 3...エネルギー線照射装置(UV照射装置)
- 4...コンデンサー
- 5...不活性ガス導入口(窒素ガス導入口)
- 6...測温抵抗体
- 7...攪拌装置
- 10...原料収容部
- x...仮想分子量分布曲線

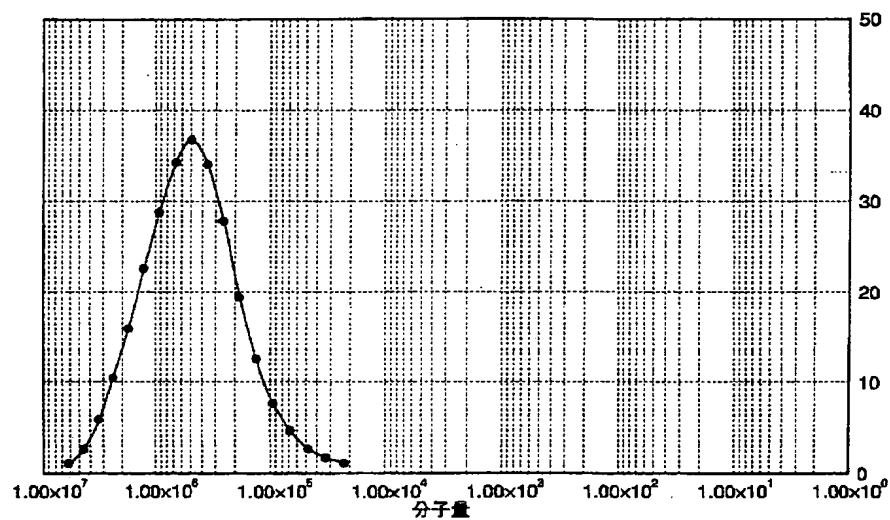
【図1】



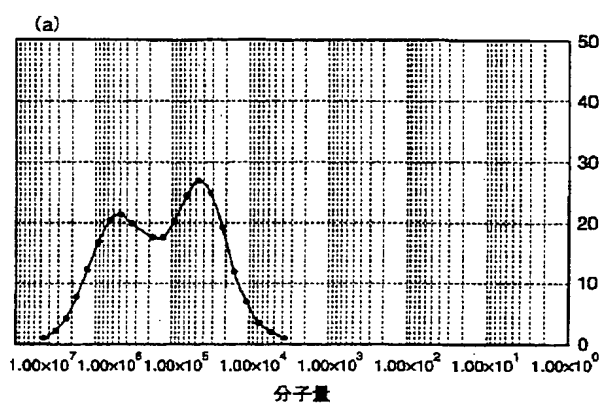
【図2】



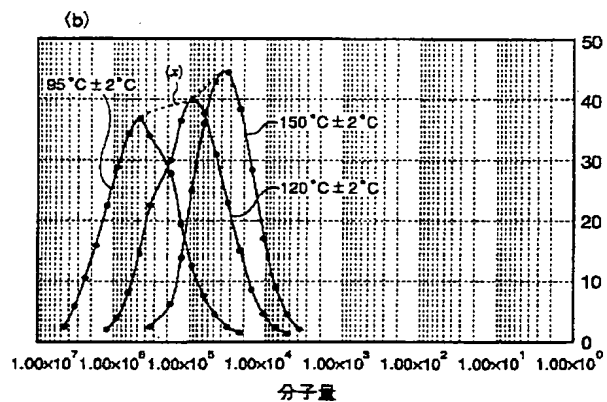
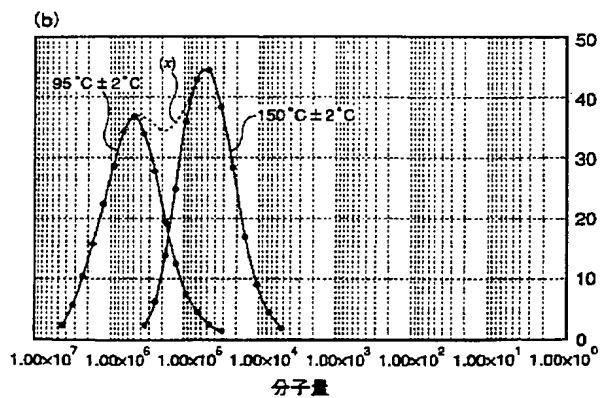
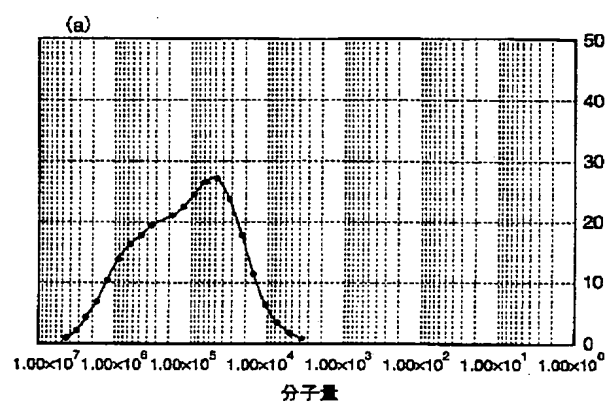
【図 3】



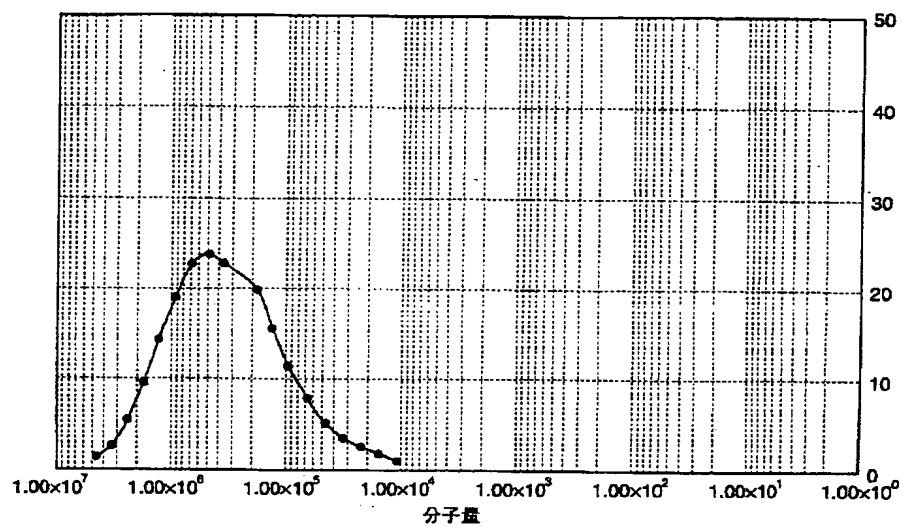
【図 4】



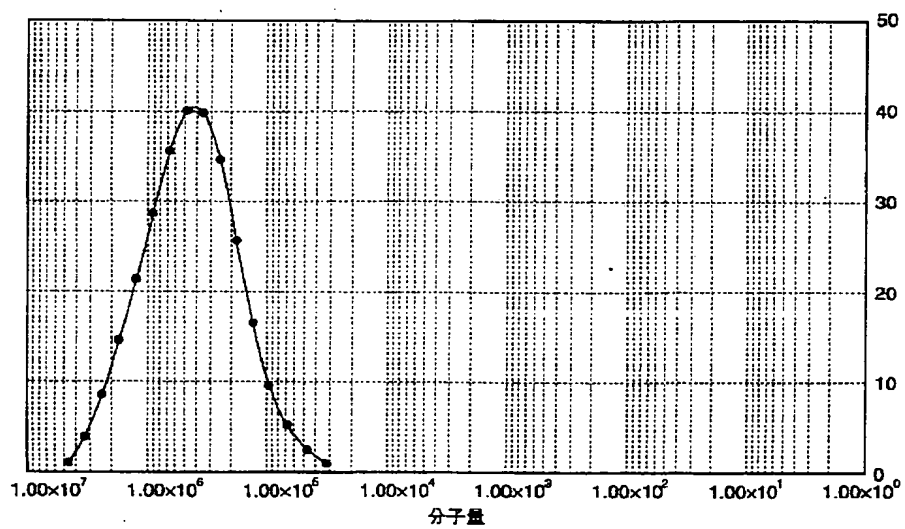
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図8】

